

MULTI-LAYER LAMINATED STRETCHED FILM

Publication number: JP2002160339

Publication date: 2002-06-04

Inventor: OYA TARO

Applicant: TEIJIN LTD

Classification:

- international: *G02B5/26; B29C55/02; B32B7/02; B32B27/36; G02B5/30; G02B5/26; B29C55/02; B32B7/02; B32B27/36; G02B5/30; (IPC1-7): B32B27/36; B29C55/02; B32B7/02; G02B5/26; G02B5/30; B29K25/00; B29K67/00; B29K101/12; B29K105/16; B29L9/00*

- European:

Application number: JP20000359135 20001127

Priority number(s): JP20000359135 20001127

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002160339

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a multi-layer laminated stretched film which reflects a light of arbitrary wavelength band selectively and widely. **SOLUTION:** A multi-layer laminated stretched film is composed of at least eleven layers. The layers are laminated in turn by two kinds of layers of which thicknesses are 0.05-0.3 μ m. One kind of layer (layer A) is made of a polyethylene-2,6-naphthalate, and another kind of layer (layer B) is made of a thermoplastic resin of which refractive index is smaller than that of the polyethylene-2,6-naphthalate constituting the layer A. At least one of the layer A and the layer B is different in thickness each by each, and a value being divided a thickness of a most thick layer by that of a most thin layer is equal to or larger than 1.3. The layer A and the layer B are stretched in at least one direction as being laminated.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-160339

(P2002-160339A)

(43) 公開日 平成14年6月4日 (2002. 6. 4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	2 H 0 4 8
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	2 H 0 4 9
B 3 2 B 7/02	1 0 3	B 3 2 B 7/02	1 0 3 4 F 1 0 0
G 0 2 B 5/26		G 0 2 B 5/26	4 F 2 1 0
5/30		5/30	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-359135(P2000-359135)

(22) 出願日 平成12年11月27日 (2000. 11. 27)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 大宅 太郎

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝

人株式会社相模原研究センター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層積層延伸フィルム

(57) 【要約】

【課題】 任意の波長帯の光を選択的に且つ広範囲に反射させる多層積層延伸フィルムの提供。

【解決手段】 厚みが0.05～0.3 μ mの2種の層が交互に少なくとも1層積層されており、一方の層がポリエチレン-2, 6-ナフタレートからなる層(A層)で、他方の層が該A層のポリエチレン-2, 6-ナフタレートよりも屈折率が低い熱可塑性樹脂からなる層(B層)であって、A層またはB層の少なくとも一方は、個々の層間の厚みが異なり、最も厚い層の厚みを最も薄い層の厚みで割った値が1.3以上であり、A層およびB層は積層された状態で少なくとも1方向に延伸されていることを特徴とする多層積層延伸フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚みが0.05～0.3 μm の2種の層が交互に少なくとも1層積層されており、一方の層がポリエチレン-2,6-ナフタレートからなる層(A層)で、他方の層が該A層のポリエチレン-2,6-ナフタレートよりも屈折率が低い熱可塑性樹脂からなる層(B層)であって、

A層またはB層の少なくとも一方は、個々の層間の厚みが異なり、最も厚い層の厚みを最も薄い層の厚みで割った値が1.3以上であり、

A層およびB層は積層された状態で少なくとも1方向に延伸されていることを特徴とする多層積層延伸フィルム。

【請求項2】 A層またはB層の少なくとも一方は、個々の層の厚みの分布曲線が、それぞれ明瞭に区別し得る少なくとも2つ以上の厚みピークを有する請求項1記載の多層積層延伸フィルム。

【請求項3】 A層またはB層の少なくとも一方は、個々の層の厚みが厚み方向に連続的に変化している請求項1記載の多層積層延伸フィルム。

【請求項4】 A層またはB層の少なくとも一方は、平均粒径0.01～2 μm の不活性粒子を0.001～0.5重量%含有する請求項1記載の多層積層延伸フィルム。

【請求項5】 不活性粒子が、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、カオリン、タルク、シリコーン、架橋ポリスチレンおよびスチレン-ビニルベンゼン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも4種である請求項1記載の多層積層延伸フィルム。

【請求項6】 不活性粒子が、長径と短径の比が高々1.2の球状不活性粒子である請求項4記載の多層積層延伸フィルム。

【請求項7】 B層の熱可塑性樹脂がポリエチレン-2,6-ナフタレートとポリエチレンテレフタレートとの重量比5:95～95:5の混合物である請求項1記載の多層積層延伸フィルム。

【請求項8】 B層の熱可塑性樹脂がシンジオタクチックポリスチレンである請求項1に記載の多層積層延伸フィルム。

【請求項9】 B層の熱可塑性樹脂が融点が210～245 $^{\circ}\text{C}$ のコポリエチレンテレフタレートである請求項1記載の多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は屈折率の低い層と高い層を交互に規則的に配置させ、且つその各層の厚みの最大値と最小値の比を制御することにより、任意の波長帯の光を選択的に反射させる多層積層延伸フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】多層積層フィルムは、屈折率の低い層と高い層とを交互に多数積層すると、これら層間の構造的な光干渉によって特定波長の光を選択的に反射または透過する光学干渉フィルムとなる。このような多層積層フィルムは、選択的に反射または透過する光の波長を可視光領域とすれば、構造的な発色により意匠性に優れた、例えば、玉虫色に見えるフィルムとできる。しかも、ここで得られる意匠性は、多層積層フィルムの構造的な発色によるものであって、染料によるものでないことから退色性の問題もない。また、多層積層フィルムは、金属を使わなくても光の反射率が高いので、金属光沢フィルムや反射ミラーとすることもできる。さらにまた、多層積層フィルムは、延伸することによって層間または層内の面方向における屈折率をさらに制御することができ、例えば、層内の面方向の屈折率に異方性を持たせれば、反射型の偏光板にもなる。

【0003】このような多層積層フィルムに延伸を施した多層積層延伸フィルムとしては、特表平9-506837号公報に、結晶性ナフタレンジカルボン酸ポリエステルと、それよりも少なくとも1つの面内軸に関する屈折率が低い別の選ばれたポリマーとを交互に積層した多層化ポリマーフィルムで厚さが0.5 μm 未満であり、かつ結晶性ナフタレンジカルボン酸ポリエステル層の少なくとも1つの面内軸に関する屈折率が、選ばれたポリマーの隣接する層よりも高いフィルムが、さらに、特表平9-506984号公報には、このような多層化ポリマーフィルムを用いた反射偏光子が開示されている。

【0004】しかしながら、これらの多層化ポリマーフィルムは、その光学的厚みの規則性から、極めて狭い幅の波長域しか選択的に反射することはできず、その反射波長域を広くするためには、屈折率の差の大きいポリマーを用いるか、層数を極端に増やさなければならない。屈折率の差の大きいポリマーといえども積層可能なポリマーの屈折率には限度があり、層数を増加するにも技術的に限界があり、現状ではそのようなより広い波長帯を反射するためには数枚の積層フィルムを重ねるなどの方法を取るほかはなかった。

【0005】また、前掲の2つの公報は光学的な透過率を向上させるために表面層中に滑剤を含んでおらず、巻き取りなどのハンドリングが難しい。この巻き取りなどのハンドリングは厚いフィルムではとりわけ問題にならないが薄いフィルムを製膜する場合は巻き取りが極めて困難になりハンドリングが実質不可能となる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、かかる上述の問題点を解消し、任意の波長帯の光を選択的に且つ広範囲に反射させる多層積層延伸フィルムの提供にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題

を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、高屈折率のポリマーからなる層（A層）と該A層よりも低屈折率のポリマーからなる層（B層）とを、A層とB層が交互にかつA層が両端層になるようにかつ、A層およびB層の厚みの最大と最小の比を制御して、少なくとも11層積層することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】かくして本発明によれば、厚みが0.05～0.3μmの2種の層が交互に少なくとも11層積層されており、一方の層がポリエチレン-2、6-ナフタレートからなる層（A層）で、他方の層が該A層のポリエチレン-2、6-ナフタレートよりも屈折率が低い熱可塑性樹脂からなる層（B層）であって、A層またはB層の少なくとも一方は、個々の層間の厚みが異なり、最も厚い層の厚みを最も薄い層の厚みで割った値が1.3以上であり、A層およびB層は積層された状態で少なくとも1方向に延伸されていることを特徴とする多層積層延伸フィルムが提供される。

【0009】また、本発明によれば、上記多層積層延伸フィルムの好ましい態様として、A層もしくはB層の少なくとも一方は、個々の層の厚みの分布曲線が、それぞれ明瞭に区別し得る少なくとも2つ以上の厚みピークを有する多層積層延伸フィルム、または、A層もしくはB層の少なくとも一方は、個々の層の厚みが厚み方向に連続的に変化している多層積層延伸フィルムも提供される。

【0010】さらにまた、本発明によれば、上記多層積層延伸フィルムの好ましい態様として、A層またはB層の少なくとも一方は、平均粒径0.01～2μmの不活性粒子を0.001～0.5重量%含有する多層積層延伸フィルムが提供され、特に、不活性粒子がシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、磷酸カルシウム、カオリン、タルク、シリコン、架橋ポリスチレン、およびスチレン-ビニルベンゼン共重合体からなる群から選ばれた少なくとも1種である多層積層延伸フィルム、不活性粒子の長径と短径の比が高々1.2の球状不活性粒子である多層積層延伸フィルム、または、不活性粒子の粒径の相対標準偏差が0.3未満である多層積層延伸フィルムも提供される。

【0011】さらにまた、本発明によれば、上記多層積層延伸フィルムの好ましい態様として、B層の熱可塑性樹脂が、ポリエチレン-2、6-ナフタレートとポリエチレンテレフタレートとの重量比5：95～95：5の混合物である多層積層延伸フィルム、シンジオタクチックポリスチレンである多層積層延伸フィルム、融点が210～245℃のコポリエチレンテレフタレートである多層積層延伸フィルムも提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の多層積層延伸フィルムは、高屈折率のポリマーからなる層（A層）と、該A層

よりも低屈折率のポリマーからなる層（B層）とが交互に積層されたものである。以下、本発明の多層積層延伸フィルムについて説明する。

【0013】本発明におけるA層を構成するポリエチレン-2、6-ナフタレートは、ポリエチレン-2、6-ナフタレートホモポリマー、または、全繰返し単位の少なくとも85モル%、好ましくは98モル%以上がポリエチレン-2、6-ナフタレートで占められたコポリマーである。特に好ましいのは、ポリエチレン-2、6-ナフタレートホモポリマーである。これらのポリエチレン-2、6-ナフタレートを用いれば、A層が延伸によって高度の屈折率を有するという利点がある。

【0014】上記コポリマーを構成する共重合成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸のような2,6-ナフタレンジカルボン酸以外の芳香族カルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等が酸成分として挙げられ、ブタンジオール、ヘキサンジオール等の如き脂肪族ジオール；シクロヘキサジメタノールの如き脂環族ジオール等がグリコール成分として挙げられる。

【0015】本発明におけるB層は、A層を構成するポリエチレン-2、6-ナフタレートよりも屈折率が低いことが必要であり、好ましくは屈折率がポリエチレン-2、6-ナフタレートよりも0.005以上低い、より好ましくは0.02以上低い熱可塑性樹脂である。このような熱可塑性樹脂としては、以下の（1）～（3）の3種類が好ましく挙げられる。

- （1）ポリエチレン-2、6-ナフタレートとポリエチレンテレフタレートとの混合物
- （2）シンジオタクチックポリスチレン
- （3）融点が210℃～245℃のコポリエチレンテレフタレート

これらの中でも、B層がポリエチレン-2、6-ナフタレートとポリエチレンテレフタレートとの混合物またはシンジオタクチックポリスチレンからなるものが好ましく、特にB層の屈折率を容易に変更できることから、B層が上記混合物からなるものが好ましい。

【0016】以下に本発明におけるB層を構成するポリマーが、（1）ポリエチレン-2、6-ナフタレートとポリエチレンテレフタレートとの混合物、（2）シンジオタクチックポリスチレンまたは（3）融点が210℃～245℃のコポリエチレンテレフタレートである場合について、説明する。

【0017】本発明におけるB層を構成するポリマーがポリエチレン-2、6-ナフタレートとポリエチレンテレフタレートとの混合物である場合は、両者の混合の割合は、重量比で5：95～95：5、特に20：80～80：20の範囲であることが好ましい。該混合の割合

が、ポリエチレンテレフタレートとの割合が5重量%未満であるかポリエチレン-2、6-ナフタレートとの割合が95重量%を越えるとA層との屈折率の差が不十分となり易く、他方、ポリエチレンテレフタレートとの割合が95重量%を越えるかポリエチレン-2、6-ナフタレートとの割合が5重量%未満だと、A層との溶融粘度の差が過度に大きくなり、多層の積層状態を維持するのが極めて困難になる。

【0018】ところで、B層の屈折率は、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレン-2、6-ナフタレートとの混合割合を変更することで調整ができるので、反射率の調整のために数々のポリマーを準備する必要はない。換言すれば、混合物中の混合割合を調整するだけで容易に種々の反射率の多層積層延伸フィルムとすることができるといふ利点がある。また、B層のポリマーが共重合の場合、低結晶性になるので、溶融状態のポリマーを押し出す際に特別な押し出し機や乾燥機などの設備を必要とする場合がある。しかしながら、本発明では混合物であることから結晶性の低下が小さく、前述のような特別の設備を要しないという利点もある。

【0019】B層を構成する混合物中のポリエチレンテレフタレートとポリエチレン-2、6-ナフタレートについて、さらに詳述する。混合物中のポリエチレン-2、6-ナフタレートは、ポリエチレン-2、6-ナフタレートホモポリマー、または、全繰り返し単位の少なくとも80モル%、好ましくは90モル%以上がエチレン-2、6-ナフタレートで占められたコポリマーである。これらの中上記ホモポリマーが好ましい。上記コポリマーを構成する共重合成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸のような他の芳香族カルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等の酸成分や、ブタンジオール、ヘキサジオール等の如き脂肪族ジオール；シクロヘキサジメタノールの如き脂環族ジオール等をグリコール成分を挙げることができる。

【0020】また、混合物中のポリエチレンテレフタレートは、ポリエチレンテレフタレートホモポリマー、または、全繰り返し単位の少なくとも80モル%、好ましくは90モル%以上がエチレンテレフタレートで占められたコポリマーである。これらの中上記ホモポリマーが好ましい。上記コポリマーを構成する共重合成分としては、例えば、イソフタル酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸のような他の芳香族カルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等の酸成分や、ブタンジオール、ヘキサジオール等の如き脂肪族ジオール；シクロヘキサジメタノールの如き脂環族ジオール等のグリコール

成分を挙げることができる。これらのコポリマーの中では、イソフタル酸のコポリマーが好ましい。

【0021】ところで、B層を構成する混合物の融点は、元々のポリマーの融点よりは低くなるものの、それぞれのポリマーに由来する2つのピークを形成する。これらB層を構成する混合物の融点ピークの内、高い方のピーク温度は、220℃～265℃、更に240～260℃の範囲にあるものが好ましい。また、A層を構成するポリマーの融点とB層を構成する混合物の高い方の融点ピークとの温度差は、少なくとも10℃更に少なくとも20℃であることが好ましい。この融点差が少なくとも10℃あると、熱処理による配向の差が拡大し易く、屈折率の差がつけやすい。

【0022】ところで、延伸されたフィルムは、熱的な安定化のために、熱処理（熱固定処理）をするのが好ましく、B層を構成するポリマーとして、ポリエチレン-2、6-ナフタレートとポリエチレンテレフタレートとの混合物を用いた場合は、A層のポリマーの融点（ $T_m A$ ）を基準としたとき、 $(T_m A - 60)^\circ C \sim (T_m A - 10)^\circ C$ の範囲の温度で熱処理するのが好ましい。

【0023】次に、本発明におけるB層を構成するポリマーがシンジオタクティックポリスチレンである場合について説明する。シンジオタクティックポリスチレンとは、立体構造がシンジオタクティック構造、すなわち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して、側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは、同位体炭素による核磁気共鳴法により定量される。この方法で測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位が存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明でいうシンジオタクティックポリスチレンとしては、通常は、ラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリアルキルスチレン、ポリハロゲン化スチレン、ポリアルコキシスチレン、ポリビニル安息香酸、あるいはこれらの水素化重合体およびこれらの共重合体を挙げることができる。これらの中で好ましいシンジオタクティックポリスチレンとしては、融点が220～270℃の範囲にあるものである。更に好ましくは、240～270℃の範囲にあるものである。またシンジオタクティックポリスチレンとして共重合体を用いることができ、p-メチルスチレンとの共重合体が好ましい。ここで、ホモシンジオタクティックポリスチレンの融点は、270℃である。この共重合体の融点を上記範囲とするには、p-メチルスチレンの共重合量を調整すれば良い。p-メチルスチレンが多いと融点は低下し結晶性も低下する。共重合量としては、0～20モル%が好ましい。融点

が、220℃より低いと、シンジオタクティックポリスチレンの結晶性が低下しすぎ、製膜が難しくなり、また耐熱性（熱処理を受けた時の寸法変化）が悪くなる。このシンジオタクティックポリスチレンからなるB層には、光学的な特性が悪化しない範囲であれば、不活性粒子が添加されていても支障は無いが、不活性粒子は実質的に含有されない事が好ましい。アタクティックポリスチレンやアイソタクティックポリスチレンは、結晶性が低く製膜が難しく、また結晶構造を持たないか構造がルーズであるために、耐熱性が悪いので好ましくない。

【0024】ポリエチレン-2, 6-ナフタレートは、延伸により延伸方向の屈折率は増加するが、シンジオタクティックポリスチレンは、負の光学異方性を示すため延伸方向の屈折率が増大しにくく、両層の屈折率差を大きくすることができる。

【0025】ポリエチレン-2, 6-ナフタレートからなる層（A層）とシンジオタクティックポリスチレンからなる層（B層）との融点差は、30℃以内であることが好ましい。この差が30℃より大きくなると、溶融して積層した後、固化して未延伸シートを形成させる時点において、層間の剥離が生じたり、その後の延伸時に剥離が生じたりするので好ましくない。

【0026】ところで、延伸されたフィルムは、熱的な安定化のために、熱処理（熱固定処理）をするのが好ましく、B層を構成するポリマーとして、シンジオタクティックポリスチレンを用いた場合は、A層のポリマーの融点（T_{mA}）を基準としたとき、（T_{mA}-60）℃～（T_{mA}-10）℃の範囲の温度で熱処理するのが好ましい。

【0027】本発明におけるB層を構成するポリマーが融点が210℃～245℃のコポリエチレンテレフタレートである場合について説明する。コポリエチレンテレフタレートの融点が210℃未満では、ポリマーの結晶性が低くなりすぎ、製膜が難しい。また、B層の耐熱性が劣り、全体の耐熱性に悪影響を与え易い。一方、コポリエチレンテレフタレートの融点が245℃を超えると、ポリマーの結晶性が増加し、該ポリマーのガラス転移点（T_g）に対しては相対的に高い延伸温度での配向結晶化が進み、連続製膜性が悪くなり、またA層との密着性が低下し易い。

【0028】前記コポリエチレンテレフタレートの融点、T_gは、共重合成分の種類と量を選択、調整することで調整することが出来る。該共重合成分は、ジカルボン酸成分であってもグリコール成分であってもよく、ジカルボン酸成分としては例えば、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等を挙げることができ、グリコール成分としては例えばブタンジオー

ルヘキサジオール等の如き脂肪族ジオール；シクロヘキサジメタノールの如き脂環族ジオール等を挙げることができる。特に共重合成分として、イソフタル酸を用いることが、本発明を達成する上で好ましい。これらの共重合成分は単独または二種以上を使用することができる。イソフタル酸の共重合量としては、好ましくは4～18モル%、更に好ましくは8～15モル%である。B層には、不活性粒子は実質上無いほうがよいが、光学的な特性が悪化しない範囲であれば、添加されていても支障はない。

【0029】前記コポリエチレンテレフタレートの固有粘度（オルソクロロフェノール、35℃）は0.45～0.8、さらには0.5～0.7が好ましい。

【0030】本発明において、多層積層延伸ポリエステルフィルムのA層とB層のガラス転移点（T_g）の差は40℃以上であることが好ましい。この範囲であれば、A層のT_gに見合った温度で延伸すると、該温度はB層のポリマーにとっては過大の延伸温度となり、延伸による配向が抑えられ、ほとんど流動（フロー延伸）に近くなる。したがって、A層のポリマーは延伸により配向し屈折率が増大するが、B層のポリマーは配向が抑えられ、両者の屈折率差が大きくなる。T_g差は40℃未満では、A層ポリマーに合せた延伸温度とB層ポリマーのT_g差が小さくなり、延伸後のA層、B層の屈折率差が不十分となり易い。

【0031】ところで、延伸されたフィルムは、熱的な安定化のために、熱処理（熱固定処理）をするのが好ましく、B層を構成するポリマーとして、融点が210℃～245℃のコポリエチレンテレフタレートを用いた場合は、A層のポリマーの融点（T_{mA}）を基準としたとき、B層のポリマーの融点-30より高く、A層のポリマーの融点-30よりも低い温度で熱処理するのが好ましい。

【0032】本発明において、A層またはB層を構成するポリマーの少なくとも一方は、フィルムの巻取り性を向上させるため、平均粒径が好ましくは0.01μm～2μm、より好ましくは0.05～1μm、最も好ましくは0.1～0.3μmの範囲にある不活性粒子を、好ましくは0.001重量%～0.5重量%、より好ましくは0.005～0.2重量%の割合で含有する。不活性粒子の平均粒径が0.01μm未満または含有量が0.001重量%未満ではフィルムの巻取り性向上が不十分になり易く、他方、不活性粒子の平均粒径が2μmを超えるまたは含有量が0.5重量%を超えると、粒子による光学特性の悪化が顕著になりやすく、フィルム全体の光線透過率が減少する場合がある。なお、光線透過率は70%以上が好ましく、これより低いと光学用途には性能不足となる。

【0033】このような不活性粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、カ

オリン、タルクのような無機不活性粒子、シリコン、架橋ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のような有機不活粒子を挙げることができる。前記不活性粒子は、その長径と短径の比が1.2以下、さらには1.1以下である球状粒子（以下、真球状粒子ということがある）であることが、フィルムの滑り性と光学特性をバランスさせる点から好ましい。また、該不活性粒子は、粒度分布がシャープであることが好ましく、例えば相対標準偏差が0.3未満、さらには0.2未満のものが好ましい。相対標準偏差が大きい粒子を使用すると、粗大粒子の頻度が大きくなり、光学的な欠陥を生ずる場合がある。ここで、不活性粒子の平均粒径、粒径比及び相対標準偏差は、まず粒子表面に導電性付与のための金属を極く薄くスパッターし、電子顕微鏡にて、1万～3万倍に拡大した像から、長径、短径および面積円相当径を求め、次いでこれらを次式に当てはめることで算出される。

【数1】

平均粒径 = 測定粒子の面積円相当径の総和 / 測定粒子数
 粒径比 = 粒子の平均長径 / 該粒子の平均短径

なお、不活性粒子としては、酸化チタンや硫化亜鉛のような顔料として作用するような粒子や着色している粒子は、光学的な特性を劣化させるので、その使用を出きるだけ避けた方が好ましい。特に好ましいのは、上記のような不活性粒子を、A層に含有させ、B層には実質的に不活性粒子を含有させないものである。

【0034】本発明におけるA層とB層の積層状態は、A層とB層を交互に総数で11層以上、好ましくは31層以上積層したものである。積層数が11層未満だと、多重干渉による選択反射が小さく、十分な反射率が得られない。なお、積層数の上限は、生産性などの観点から高々301層であることが好ましい。

【0035】また、本発明の多層積層延伸ポリエステルフィルムは、B層が両端層のどちらか一方にあると、A層を形成するポリマーのガラス転移点がB層を形成するポリマーのそれよりも通常高いので、延伸のためロール等で加熱する際に、A層を延伸するのに必要な延伸温度に上げることができなかつたり、熱固定する際に、表面のB層が融解するのを防ぐために温度が上げられず、熱的な安定性が不十分となるなどの問題が惹起する場合がある。これに対して、A層が両端層にあると、熱的に不安定なB層が内層に位置するため、十分な延伸温度や熱固定温度で生産できるとので、本発明の多層積層延伸ポリエステルフィルムは、A層が両端層に位置するものが好ましい。なお、本発明でいう両端層とは、多層積層延伸フィルムの面方向に垂直な方向の最外層である。

【0036】さらにまた、A層およびB層はそれぞれ1層の厚みは0.05～0.3μmであることが、層間の光干渉によって選択的に光を反射するのに必要である。

【0037】ところで、本発明の多層積層延伸フィルム

は、A層またはB層のいずれかにおいて、好ましくは両方において、各1層当りの厚みの最大厚みを最小厚みで割った比が1.3以上であることが必要であり、好ましくは、1.5以上、更に好ましくは1.8以上にする。これにより、従来の均一な各層の厚みでは得られない幅広い波長帯の選択的な反射を行うことができる。なお、各1層当りの厚みの最大厚みを最小厚みで割った比の上限は高々3であることが好ましい。該割った比が3を超えると、逆に反射波長帯が広くなりすぎ、十分な反射率が得られない。A層またはB層の厚みのいずれかは、徐々に連続的に変化させるか、厚みの分布曲線を見たときに明瞭に区別できる少なくとも2つ以上の厚みピークが発現するように何段階かに分けてステップ状に変化させるのが好ましい。A層またはB層の厚みランダムに厚みを変化させることは各層での干渉を弱める結果なり易い。特に好ましいのは、A層およびB層の厚みを、共に厚み方向に沿って連続的に変化させたものである。なお、ここでいう明瞭に区別できる厚みピークとは、0～1μmの厚み範囲を百分割した分布曲線を描いた際に、2つの厚みピーク間に両ピークの度数の半分以上の谷が存在するものを意味する。

【0038】また、本発明の反射フィルムは、その選択反射波長の範囲を増大させるために、選択波長の異なった複数の多層積層延伸フィルムを組み合わせ使用すが、その組み合わせ方としては、選択波長の異なった積層フィルムを接着剤等を介在させずに製膜時に積層させても良いし、複数の多層積層延伸フィルムを製膜した後、接着剤等で積層させてもよい。工程の簡略化および接着剤などの存在による光干渉作用の低下を防止することから選択波長の異なった積層フィルムを接着剤等を介在させずに製膜時に積層させるのが好ましい。また、本発明の目的を達せられる範囲において、特定波長領域を吸収する近赤外吸収剤を含有させたり、近赤外吸収剤を含有させた透明フィルムと積層し、組み合わせ使用することができる。

【0039】ところで、本発明の反射フィルムは少なくとも1方向に延伸され、好ましくは2軸延伸されている。延伸温度はA層の樹脂のガラス転移点(Tg)からTg+50℃の範囲で行うことが好ましい。延伸倍率としては、1軸延伸の場合、2～10倍で、延伸方向は、縦方向であっても横方向であっても構わない。2軸延伸の場合は、面積倍率として、5～25倍である。延伸倍率が大きい程、A層およびB層の個々の層における面方向のバラツキが、延伸による薄層化により、絶対的に小さくなり、多層積層延伸フィルムの光干渉が面方向に均一になるので好ましい。延伸方法としては、逐次2軸延伸、同時2軸延伸、チューブラー延伸、インフレーション延伸等の公知の延伸方法が可能であるが、好ましくは逐次2軸延伸が、生産性、品質の面で有利である。また、延伸されたフィルムは、熱的な安定化のために、熱

処理により安定化されるのが好ましい。熱処理の温度としては、(B層の融点-30)℃より高く、(A層の融点-30)℃より低いのが好ましい。ただし、あまり高いとB層の融解が始まるため、厚み斑の悪化や連続製膜性が低下する。

【0040】本発明における多層積層延伸フィルムは、例えば、不活性粒子を含有するポリエチレン-2、6-ナフタレートを主とするA層を形成するポリマーと、B層を形成するポリマーをフィードブロックを用いた同時多層押し出し法により2層が交互に両表面にA層が形成されるように積層され、ダイに展開される。この時、フィードブロックで積層されたポリマーは、積層された形態を維持しており、フィードブロック内で積層されている各層の厚みを調整することで、段階的または連続的な厚み方向に沿った厚みの変化をA層またはB層に付与できる。ダイより押し出されたシートは、キャストイングドラムで冷却固化され、未延伸フィルムとなる。未延伸フィルムは、所定の温度に加熱され、縦かつまたは横方向に延伸され、所定の温度で熱処理され、巻き取られる。

【0041】本発明の多層積層延伸フィルムは、厚み調整や取扱い性向上などを目的に、他の透明樹脂フィルム、反射防止層、金属薄膜、ハードコート層または反射率などが異なる他の多層積層延伸フィルムと積層させた積層体の形態で使用しても良い。他の透明樹脂フィルムとは、光の散乱や拡散による光量損失が小さく、JISK-7105に準じて測定した曇り度が10%以下となる物質として定義され、屈折率の大きい方が有利であり、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレート等のポリエステル系、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等が適当な例として好ましく挙げられる。透明樹脂フィルムの厚みは、25~200μmが好ましく、50~150μmがさらに好ましい。透明樹脂フィルムの厚みが25μm未満では強度が不足し、200μmを超えるとフィルムの剛性が高くなり映像機器のディスプレイ表面への2次加工性に劣り好ましくない。また、積層の方法としては、押し出し時での共押し出しや接着剤によるラミネート等が用いられる。積層は、透明樹脂フィルムの片面または両面に施される。

【0042】

【実施例】次に実施例をもって、本発明を説明する。なお、例中の物性は下記の方法で測定した。

【0043】(1)ポリエステルの融点およびガラス転移点(Tg)

ポリエステルのチップを20mgサンプリングし、TAインスツルメンツ社製DSC(DSC2920)を用い、20℃/min.の昇温速度で、ガラス転移度および融点を測定する。

【0044】(2)各層の厚み(最大厚みおよび最小厚み)

サンプルを三角形に切り出し、包埋カプセルに固定後、エポキシ樹脂にて包埋する。そして、包埋されたサンプルをマイクロトーム(ULTRACUT-S)で縦方向に平行な断面を50nm厚の薄膜切片にした後、透過型電子顕微鏡を用いて、加速電圧100kvにて観察・撮影し、写真から各層の厚みを測定し、A層およびB層について、各層の最も厚みの厚い層の厚みを最大厚み、最も薄い層の厚みを最小厚みとした。

【0045】(3)反射率

島津製作所製分光光度計MPC-3100を用い、各波長でのアルミ蒸着したミラーとの相対鏡面反射率を波長350nmから2100nmの範囲で測定する。その測定された反射率の中で最大のものを、最大反射率とする。

【0046】(4)ピーク半値幅波長

最大反射率と同様の測定を行い、最大反射率の半値幅となる波長の短波長側と長波長側の値をそれぞれ短波長側、長波長側ピーク半値幅波長とした。

【0047】(5)全光線透過率

反射率と同様、島津製作所製分光光度計MPC-3100を用いて各波長での光線透過率を波長350nmから2100nmの範囲で測定する。そのうち、可視光線部分(450~700nm)での平均光線透過率を全光線透過率とする。

【0048】(6)巻取り性

製膜したフィルムを巻き取る際に、次の基準でランク分けする。

◎：巻取りに問題がない

○：速度を落としたり条件調整をして巻き取れる

△：ブツ、シワなどが発生するが何とか巻き取れる。

×：条件調整を行っても、ブツ、シワが多く巻き取れない。

【0049】[実施例1] 固有粘度(オルトクロロフェノール、35℃)0.62のポリエチレン-2、6ナフタレート(PEN)と固有粘度(オルトクロロフェノール、35℃)0.63のポリエチレンテレフタレート(PET)を準備した。そして、PENに真球状シリカ粒子(平均粒径：0.12μm、長径と短径の比：1.02、粒径の平均偏差：0.1)を0.11wt%添加したものをA層の樹脂とし、不活性粒子を含まないPENとPETを50：50の重量比で混合したものをB層の樹脂として調整した。A層の樹脂を160℃で3時間、B層の混合樹脂を160℃で3時間乾燥後、押し出し機に供給して熔融し、A層のポリマーを31層、B層のポリマーを30層に分岐させた後、各層のスリット幅が徐々に小さくなり、かつ、A層とB層が交互に積層するような多層フィードブロック装置を使用してその積層状態を保持したままダイへと導き、キャストイングドラ

ム上にキャストして各層の厚みが徐々に変化しながらA層とB層が交互に積層された総数61層の積層未延伸シートを作成した。このときA層とB層の押し出し量が1:0.8になるように調整し、かつ、両端層がA層になるように積層した。この積層未延伸シートを150℃の温度で縦方向に3.5倍延伸し、更に155℃の延伸温度で横方向に5.5倍に延伸し、230℃で3秒間熱固定*

* 処理を行った。製造条件を表1にまた、得られた多層積層延伸フィルムは表2に示す。

【0050】[実施例2~8および比較例1~4]製造条件を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様な操作を繰り返した。得られた物性を表2に示す。

【0051】

【表1】

	A層				B層			延伸条件				
	層数	スリット幅の 最大/最小	樹脂種	不活性粒子 (添加量) —(wt%)	層数	スリット幅の 最大/最小	樹脂種	縦延伸		横延伸		熱固定 温度
								温度	倍率	温度	倍率	
	—	—	—	—	—	—	—	℃	—	℃	—	℃
実施例1	31	1.5	PEN	A(0.11)	30	1.5	H	150	3.5	155	5.5	230
実施例2	51	2.0	PEN	C(0.15)	50	2.0	H	150	3.5	155	5.5	230
実施例3	151	2.0	PEN	A(0.11)	150	2.0	H	150	3.5	155	5.5	230
実施例4	31	1.5	PEN	A(0.11)	30	1.5	I	150	3.5	155	5.5	230
実施例5	31	1.5	PEN	A(0.11)	30	1.5	J	150	3.5	155	5.5	230
実施例6	31	1.5	PEN	なし	30	1.5	H	150	3.5	155	5.5	230
実施例7	31	1.5	PEN	B(0.01)	30	1.5	I	150	3.5	155	5.5	230
実施例8	51	1.5	PEN	A(0.11)	50	2.0	J	—	—	140	5	230
比較例1	51	1.0	PEN	なし	50	1.0	H	150	3.5	155	5.5	230
比較例2	101	1.0	PEN	なし	100	1.0	H	150	3.5	155	5.5	230
比較例3	51	1.0	PEN	なし	50	1.0	H	150	3.5	155	4	230
比較例4	51	1.0	PEN	なし	50	1.0	K	150	3.5	155	4.5	230

【0052】

※ ※【表2】

	A層			B層			反射波長幅			全光線 透過率	巻取性
	融点	最大 厚み	最小 厚み	融点	最大 厚み	最小 厚み	ピーク半値幅波長		最大 反射率		
	℃	μm	μm	℃	μm	μm	短波長側	長波長側			
	℃	μm	μm	℃	μm	μm	nm	nm	%	%	
実施例1	269	0.14	0.07	254	0.11	0.06	410	620	46	48	◎
実施例2	269	0.2	0.06	254	0.16	0.05	380	850	38	52	◎
実施例3	269	0.2	0.06	254	0.16	0.05	370	865	68	22	◎
実施例4	269	0.14	0.07	270	0.11	0.06	410	620	54	36	◎
実施例5	269	0.14	0.07	244	0.11	0.06	410	620	52	38	◎
実施例6	269	0.14	0.07	254	0.11	0.06	410	620	46	50	×
実施例7	269	0.14	0.07	254	0.11	0.06	410	620	46	42	◎
実施例8	269	0.14	0.07	254	0.11	0.06	410	620	46	44	◎
比較例1	269	0.14	0.13	254	0.11	0.1	580	600	57	80	×
比較例2	269	0.14	0.13	254	0.11	0.1	575	605	78	77	×
比較例3	269	0.14	0.13	254	0.11	0.1	800	825	54	87	×
比較例4	269	0.14	0.13	254	0.11	0.1	710	720	55	85	×

【0053】なお、表1に示す不活性粒子は以下のとおりである。

不活性粒子A：真球状シリカ粒子（平均粒径：0.12 μm、長径と短径の比：1.02、粒径の平均偏差：0.1）

不活性粒子B：塊状炭酸カルシウム（平均粒径：0.01 μm、長径と短径の比：1.4、粒径の平均偏差：0.25）

不活性粒子C：真球状シリコーン（平均粒径：0.15 μm、長径と短径の比：1.1、粒径の平均偏差：0.30）

また表1に示すB層の樹脂種は以下のとおりである。

樹脂種H：不活性粒子を含まないPENとPETを50:50の重量比で混合したもの

樹脂種I：不活性粒子を含まないシンジオタクティックポリスチレン

樹脂種J：不活性粒子を含まない12mol%イソフタル酸を共重合したPET

樹脂種K：不活性粒子を含まないPET

さらにまた、表2に示す融点は、2つ以上の融点ピークがある場合、温度の高い方を示している。

【0054】以下、表1および2を考察する。本発明の実施例1~8の多層積層延伸フィルムは、各層の厚みを変化させることにより、200nm以上といった広い波長帯にわたり、選択的に光を反射することができ、各層の厚みおよび厚みの最大最小の比を制御することにより任意の波長域における高い反射率有するものであった。

一方、比較例1~4は各層の厚みが均一であるために広

い波長帯にわたる反射機能を有しないものであった。また、実施例中にあるように、不活性粒子の添加により、本発明の多層積層延伸フィルムは巻取り性の優れたものが得られた。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、多層積層延伸フィルムの各層の厚みを変化させることにより、広い波長帯にわ

＊たり、選択的に光を反射することができ、各層の厚みおよび厚みの最大最小の比を制御することにより任意の波長域において高い反射率有する多層積層延伸フィルムが提供される。本発明はハーフミラー、金属光沢フィルム、熱線反射フィルムまたは偏光フィルムといった反射波長帯の広い用途においてより安価で性能の高いフィルムを得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
// B 2 9 K 25:00		B 2 9 K 25:00	
67:00		67:00	
101:12		101:12	
105:16		105:16	
B 2 9 L 9:00		B 2 9 L 9:00	

F ターム (参考) 2H048 FA04 FA05 FA09 FA24
 2H049 BA02 BA42 BA43 BB03 BB44
 BB62 BC03
 4F100 AA04A AA04B AA08A AA08B
 AA19A AA19B AA20A AA20B
 AC10A AC10B AK01B AK12A
 AK12B AK12J AK41A AK41B
 AK42B AK52A AK52B AL01B
 AL05B BA02 BA05 BA16
 BA25 BA42A BA42B CA23A
 CA23B DE01A DE01B EJ372
 JA04B JB16B JN06 JN18B
 4F210 AA13 AA26 AB11 AB16 AB17
 AG01 AG03 QC06 QG01 QG15
 QG18